

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010240692 **Image available**

WPI Acc No: 1995-141947/ 199519

XRAM Acc No: C95-065560

XRPX Acc No: N95-111607

Powdery toner - contains organic iron complex salt as charge controller and carbon@ black of specified DBP oil absorption.

Patent Assignee: MITA IND CO LTD (MTAI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7064337	A	19950310	JP 92182066	A	19920709	199519 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92182066 A 19920709

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7064337	A		7	G03G-009/097	

Abstract (Basic): JP 7064337 A

Toner contains at least charge controlling agent and carbon black. Particle dia of the toner granules is up to 8 microns. The charge controlling agent is a metal complex salt having a structure of formula (I). The carbon black has DBP oil absorption of below 100ml/100g and particle dia of 20-50 microns. In (I), A1, A2 = H, lower alkyl, lower alkoxy, nitro or halogen; B1, B2 = H, alkenyl, sulphonamido, mesyl, sulphonic gp, carbonyl ester gp, hydroxy, 1-18C alkyl; 1-18C alkoxy, acetyl amino, benzoyl amino or halogen; B3, B4 = H or halogen; X1, X2 = 1-3; Y1, Y2 = 1-3; (R)+ = H, Na, K or ammonium ion.

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-64337

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int. Cl.⁶

G 0 3 G 9/097
9/09

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 4 6
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-182066

(22) 出願日 平成4年(1992)7月9日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 石丸 聖次郎

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72) 発明者 中野 哲也

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72) 発明者 清水 義成

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

最終頁に続く

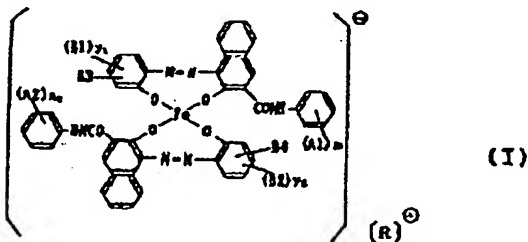
(54) 【発明の名称】 粉体トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 カブリ、トナー飛散の発生がなくし、解像力や細線の再現性などの画質を向上する。

【構成】 電荷制御剤とカーボンブラックとを含有する粉体トナーにおいて、トナー粒子の粒径が8μm以下であり、電荷制御剤が下記式(I)の構造を有する金属錯塩化合物であり、カーボンブラックのDBP吸油量が100ml/100g以下であり、かつ粒径が20~50μmであることを特徴とする。

【化1】



式中A1、A2は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、などをB1、B2は水素原子、アルケニル、

スルホンアミドなどを、D3、D4は水素原子またはニトロ基を表す。X1、X2、Y1、Y2は1~3の整数を表し、

【R】⊕

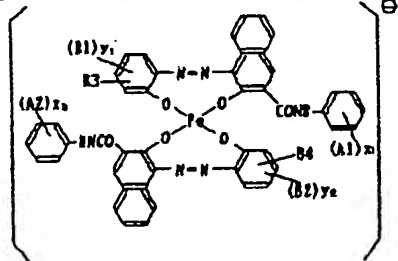
は水素イオン、ナトリウムイオンなどを表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも電荷制御剤とカーボンブラックとを含有する粉体トナーにおいて、

①トナー粒子の粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であり、

②電荷制御剤が下記式(1)の構造を有する金属錯塩化*



式中 A1, A2は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子のいずれかを表し、A1, A2は同じでも異なっても良い。B1, B2は水素原子、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C1~18のアルキル、C1~18のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、またはハロゲン原子を表し、B1, B2は同じでも異なっても良い。B3, B4は水素原子またはニトロ基を表す。X1, X2は1~3の整数を表し、Y1, Y2も1~3の整数を表す。[R]⊕は水素イオンナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粉体トナーに関し、より詳細には静電式複写機や、レーザービームプリンター等の、いわゆるカールソンプロセスを応用した画像形成に使用される粉体トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】静電写真法においては、粉体トナーと磁性キャリアとからなる二成分系現像剤を使用し、該現像剤をマグネットスリーブ上に供給して磁気ブラシを形成し、これを静電潜像が形成された感光体ドラム表面に摺擦して該静電潜像を顕像化してトナー像を得る磁気ブラシ現像法が、従来から広く実施されている。

【0003】黒色用の粉体トナーとしては、定着用樹脂中に着色および電気抵抗の調整を目的として、カーボンブラック等の着色剤を、また帯電性の付与を目的として金属アゾ化合物や4級アンモニウム塩等の電荷制御剤を分散させ、これを適度な粒度の粉末としたものが一般に使用されている。近年、高画質の画像を求める要請が強くなり、トナーの小粒径化が進みつつある。画像の解像力や細線の再現性には、トナーが小粒径の方がよいことは多言を要しないところであるが、トナーが小粒径になるとこれに伴って新しい問題が発生する。すなわち、トナーが小粒径になると比表面積が大きくなり、キャリアあるいはブレードとの接触確率が増大して単位重量当りの帯電量が高くなり、この結果、画像としては画像濃度不足という問題が生じる。これを防止するためには、トナーの単位重量当りの帯電量を低くさせる必要がある。

①電荷制御剤の配合量を減少させる。

【0004】②表面処理剤の添加量を減らす。

* 化合物であり、

③カーボンブラックのDBP吸油量が $100\text{ml}/100\text{g}$ 以下であり、かつ粒径が $20\sim 50\text{nm}$ であることを特徴とする粉体トナー。

【化1】

(1)

(R)[⊕]

20 ※等の方法が考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかし、単に電荷制御剤を減らすことは単位重量当りのトナー帯電量は減少させるが、トナー粒子個々を見た場合電荷制御剤を含有しない粒子の発生確率が高くなり、未帯電、逆極性トナーの発生でトナー帯電量の分布が広がる。この結果カブリ、トナー飛散等の新たな問題が発生する。

【0006】また、表面処理剤を減らすことによってもトナーの単位重量当りの帯電量を減らすこともできるが、表面処理剤のもう一つの役割であるトナーの流動性改善を果たすことができなくなりトナー供給不良といった問題も発生する。従って、本発明の目的は小粒径トナーの上記欠点を解消し、小粒径であっても帯電を低く制御し、かつトナーの帯電量分布をシャープにすることによって、未帯電逆極性トナーの発生を防止することにある。

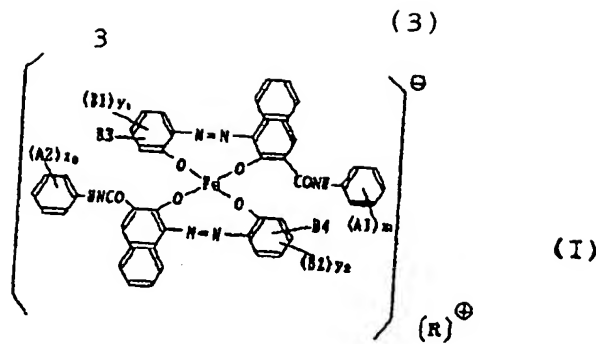
【0007】本発明の他の目的は画像濃度が良好であり、カブリ、トナー飛散の発生がなく、解像力や細線の再現性などの画質が顕著に向上した粉体トナーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも電荷制御剤とカーボンブラックとを含有する粉体トナーにおいて、トナー粒子の粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であり、電荷制御剤が下記式(1)の構造を有する金属錯塩化合物であり、カーボンブラックのDBP吸油量が $100\text{ml}/100\text{g}$ 以下であり、かつ粒径が $20\sim 50\text{nm}$ であることを特徴とする粉体トナーが提供される。

【0009】

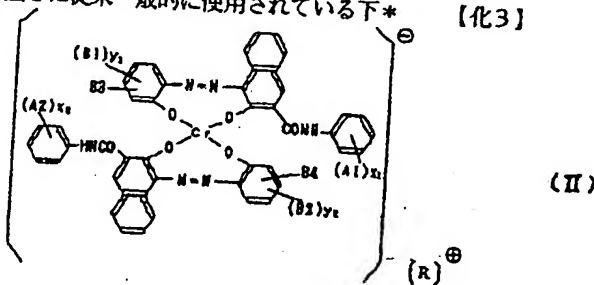
※50 【化2】



式中 A1, A2は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子のいずれかを表し、A1, A2は同じでも異なっても良い。B1, B2は水素原子、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C1~18のアルキル、C1~18のアコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、またはハロゲン原子を表し、B1, B2は同じでも異なっても良い。B3, B4は水素原子またはニトロ基を表す。X1, X2は1~3の整数を表し、Y1, Y2は1~3の整数を表す。[R] ⊕は水素イオンナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。

【0010】

【作用】本発明において、電荷制御剤が上記式(I)で示される金属錯塩化合物を使用すると共にDBP吸油量が100ml/100g以下であり、かつ粒径が20~50μmであるカーボンブラックを使用することが大きな特徴である。この発明は、上記式(I)で示される金属錯塩化合物を電荷制御剤として用いると従来のクロム錯体化合物に比べてトナーの飽和帯電量が低くなるという新たな知見に基づくものである。具体的に比較実験例に基づき説明する。図1に従来一般的に使用されている下*



式中 A1, A2は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子のいずれかを表し、A1, A2は同じでも異なっても良い。B1, B2は水素原子、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C1~18のアルキル、C1~18のアコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、またはハロゲン原子を表し、B1, B2は同じでも異なっても良い。B3, B4は水素原子またはニトロ基を表す。X1, X2は1~3の整数を表し、Y1, Y2は1~3の整数を表す。[R] ⊕は水素イオンナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。

【0013】したがって、この上記式(I)で表される金属錯塩化合物を使用することによりトナーの飽和帯電量は上昇することなく低く抑えることができ、また従来と同量を添加できるため、トナー粒子それぞれに含有されやすくなる。しかし、トナー粒子個々の帯電量を見た場合、飽和帯電量が低いため従来のトナーと相似の帯電量分布形を有していても、未帯電あるいは逆極性トナーが発生することになる。そこで重要となるのがこの発明の第二のポイントであるDBP吸油量が100ml/100g以下であり、かつ粒径が20~50μmであるカーボンブラックを上記金属錯塩化合物と同時に使用することである。

【0014】ここで、カーボンブラックのDBP吸油量※50

*記式(I)で示されるクロム錯体化合物と本発明に使用している上記式(I)をトナーに用いた場合の帯電性を比較したものを示す。縦軸は帯電量(μC/g)、横軸はボールミルを100rpmで回転させたときの総回転数を表している。

20 【0011】これにより、従来用いられているクロム錯体化合物よりも本発明に使用している金属錯塩化合物の方が飽和帯電量が低いことが了解される。

【0012】

【化3】

※とは以下の通りである。20gのカーボンブラックをブラストグラフの中に入れる。これにDBP(ジブチルフタレート)を滴下しながらニーダーで練る。このニーダーにはトルク測定機がついたものでなければならない。DBPの添加量につれてトルク値は上昇していき、最大のトルク値になった時のDBP量を読み取り、カーボンブラック100gに対するDBP値に換算したものである。一般にカーボンブラックの吸油量が多いほどカーボンブラックのチェーンストラクチャーが長く、トナー粒子中に導電経路が形成され電荷の漏洩を引き起こしやすい。したがって、本発明ではチェーンストラクチャーの比較的短いDBP吸油量が100ml/100g以下のカーボンブラックを用いることによりトナー粒子中に導

電経路が形成されにくくし電荷の漏洩を防止する。これによりトナー飽和帯電量を低くした場合であっても、トナー粒子の帯電量分布をシャープにでき未帯電あるいは逆帯電トナーの発生を防ぐのである。

【0015】カーボンブラックの粒子径を20 μ m～50 μ mとするのは、カーボンブラックの樹脂中での分散及びトナーの着色性を考慮したものである。カーボンブラックの粒子径が20 μ mより小さいと一次粒子同士の凝集が発生しやすく、樹脂、カーボンブラック等のトナー材料を混合攪拌する際の効率が悪く、均一に分散できない。

【0016】また、逆に粒子径が50 μ mより大きいと、トナー中に分散されたカーボンブラックの表面積が減少し黒色度が低下する。その結果、電荷の漏洩は防止できても、着色効果が低下しIDに寄与しなくなるからである。

【0017】

【発明の好的態様】トナー粒子としては、平均粒径が8 μ m以下、特に5～7 μ mの微小粒子を使用する。このものは、顕電性と定着性とを有する着色トナー粒子であり、組成としては、一般的に言って、バインダー樹脂中に、着色剤、電荷制御剤、離型剤等を分散させた微細粒状組成物から成る。

【0018】このトナー成分であるバインダー樹脂には、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、或いはスチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン等が使用される。離型剤としては、それ自体公知の任意の離型剤、例えば脂肪族系樹脂、脂肪族系金属塩、高級脂肪酸類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類等の脂肪族系化合物が挙げられる。なかでも特に低分子量（重量平均分子量が1000～10000）の脂肪族樹脂が有効である。具体的には、例えば低分子量ポリプロピレン、高分子量ポリエチレン、パラフィンワックス、炭素数4以上のオレフィン単体からなる低分子量オレフィン重合体等の1種または2種以上の組合せが適当である。その他に例えばシリコンオイル、各種ワックス等を使用することもできる。

【0019】本発明に用いるDBP吸油量が100（m*（成分）

スチレン-アクリル系樹脂	100 重量%
カーボンブラック	10 重量%
DBP吸油量 70ml/100g 粒径40 μ m)	
上記式(I)の金属錯塩化合物（電荷制御剤）	1.0 重量%
（商品名「T-77」 保土谷化学社製）	
低分子量ポリプロピレン（離型剤）	2.0 重量%
（商品名「ビスコール550P」 三洋化成社製）	

以上の成分を2軸押し出し機で熔融混練し、ジェットミル粉砕し、分級機で風力分級を行って、平均粒径7.8 μ mのトナーを得た。次にそれぞれのトナー粒子に疎水※50

*1/100g)以下で粒径が20～50 μ mのカーボンブラックとしては、商品名 MA-100、#45L、#25（三菱化成社製）等が挙げられる。本発明に用いる金属錯塩化合物は、例えば特開昭61-155463号公報に示されている方法で製造される。

【0020】

【トナーの製造】バインダー樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤等を混合攪拌する。混合攪拌は低負荷・低せん断力が作用する条件下で行うべきであり、一般にコンカルブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ナウタミキサー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の各種混合攪拌装置で行うことができる。混合攪拌温度は、バインダー樹脂のガラス転移点(Tg)よりも低い温度とするのがよい。必要な混合攪拌時間は装置の種類、投入量によっても相違するが、一般に10及至300分の範囲が適当である。

【0021】このようにして得られた前混合物を常法により熔融混練し、この混練物を粉砕、分級してトナーとする。上記製造方法により得られたトナー粒子に、流動性、帯電性向上を目的に疎水化シリカを適量重量部数混合分散させ、平均粒径が8 μ mの粉体トナーとする。疎水性シリカとしては、アルキル基、アルキルシリル基、アルキルシランで処理された疎水化シリカ、例えば日本アエロジル社製の商品名R-974等が挙げられる。このトナーを、ガラスビーズや酸化または、未酸化の鉄粉、フェライト等の未被覆キャリア、または鉄、ニッケル、コバルト、フェライト等の磁性体をアクリル系重合体、フッ素樹脂系重合体、ポリエステル、変性シリコン樹脂等の重合体で被覆した被覆キャリアと混合して現像剤とする。上記キャリアは一般に30～500 μ mの粒径を有しており、トナー濃度(T/D)は、1～15%であるのが望ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例、比較例をあげて本発明の粉体トナーをより詳細に説明するが、実施例により本発明が限定されるものではない。

【0023】

【実施例1】

【0024】この粉体トナーについて、平均粒径 $60\mu\text{m}$ のフェライトキャリアと均一に混合攪拌してトナー濃度4.5%の二成分現像剤とした。この二成分現像剤を三田工業社製複写機（商品名「DC-1205」）を用いて、総計2万枚（高温高湿環境（35℃、85% 以*

*下「H/H」という）で5000枚を含む）の複写を行った。連続複写サイクルを表1に示す。

【0025】

【表1】

環境条件	20℃/85%	35℃/85%	20℃/65%
複写枚数	5000	5000	10000
トータル	5000	10000	20000

【0026】評価試験は連続複写サイクルにおいて、高温/高湿環境下で1000枚ごとに画像濃度、かぶり濃度、帯電量の平均値逆及び極性トナーの割合、トナー飛散の有無を測定した。さらに、トータル10000枚～20000枚までの常温常湿N/N（20℃/65%）環境下での1000枚ごとの画像濃度、かぶり濃度、帯電量の平均値逆及び極性トナーの割合、トナー飛散の有無についても測定を行った。各試験の具体的方法を以下に示す。

（1）画像濃度（I. D.）測定

反射濃度計（東京電色社製の型番TC-6D）を用いて複写画像黒部の濃度を測定した。

（2）カブリ濃度（F. D.）測定

前記反射濃度計を用いて、複写画像余白部の濃度を測定して、カブリ濃度とした。

（3）帯電量

東芝ケミカル社製のブローオフ帯電量測定器で測定した。

（4）トナー飛散

各測定環境終了時の複写機内状態を目視で判断し、以下の基準で評価した。 ○：トナー飛散なし

△：わずかにトナー飛散あり

×：トナー飛散あり

（5）2万枚複写後の逆極性トナーの割合

当社保有の帯電量分布測定装置により、全トナー粒子数における逆極性トナー（正帯電トナー）の割合を測定した。

【0027】尚、上記帯電量分布測定装置は、特開昭63-26347号公報に記載の装置である。実施例1ではトナー飛散、カブリがほとんどなく、単位重量当りの帯電量上昇による画像濃度の低下は発生しなかった。また、べた画像の濃度むら等も発生せず、文字切れの良い高品位の画像を得ることができた。試験結果を表2に示す。

【0028】

【実施例2】DBP吸油量80ml/100g、粒子径※50

※20 μm のカーボンブラックを使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。トナー飛散、カブリがほとんどなく、単位重量当りの帯電量上昇による画像濃度の低下は発生しなかった。また、べた画像の濃度むら等も発生せず、文字切れの良い高品位の画像を得た。試験結果を表2に示す。

【0029】

【実施例3】DBP吸油量80ml/100g、粒子径50 μm のカーボンブラックを使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。トナー飛散、カブリがほとんどなく、単位重量当りの帯電量上昇による画像濃度の低下は発生しなかった。また、べた画像の濃度むら等も発生せず、文字切れの良い高品位の画像を得た。試験結果を表2に示す。

【0030】

【実施例4】DBP吸油量100ml/100g、粒子径30 μm のカーボンブラックを使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。トナー飛散、カブリがほとんどなく、単位重量当りの帯電量上昇による画像濃度の低下は発生しなかった。また、べた画像の濃度むら等も発生せず、文字切れの良い高品位の画像を得た。試験結果を表2に示す。

【0031】

【比較例1】化2の金属錯塩化合物 商品名 TRH（保土谷化学社製）を電荷制御剤として用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。試験結果を表2に示す。

【0032】

【比較例2】DBP吸油量80ml/100g、粒子径10 μm のカーボンブラックを使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。試験結果を表2に示す。

【0033】

9
【比較例3】DBP吸油量80ml/100g、粒子径60 μ mのカーボンブラックを使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。試験結果を表2に示す。

【0034】

【比較例4】DBP吸油量110ml/100g、粒子*

*径30 μ mのカーボンブラックを使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、実施例1と同様の評価試験を行った。試験結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

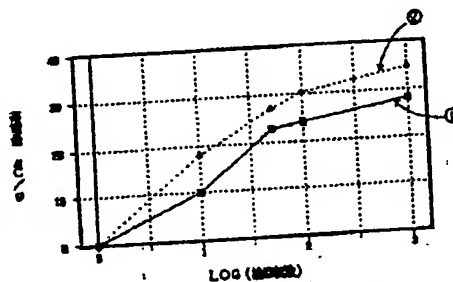
	トナー形状	I.D.		総合評価
		初期/1万枚後	初期/1万枚後	
実施例1	Δ	1.45/1.44 ○	0.004/0.004 ○	○
実施例2	○	1.38/1.34 Δ	0.002/0.001 ○	○
実施例3	○	1.40/1.34 Δ	0.003/0.003 ○	○
実施例4	○	1.44/1.43 ○	0.005/0.004 ○	○
比較例1	○	1.45/1.44 ×	0.001/0.001 ○	×
比較例2	×	1.44/1.45 ○	0.008/0.008 Δ	×
比較例3	○	1.28/1.24 ×	0.003/0.002 ○	×
比較例4	○	1.42/1.43 ×	0.008/0.008 ○	×

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、トナーを小粒径化する場合、上記式(1)に示す電荷制御剤を使用することにより低帯電量にすることが可能となり、カーボンブラックの粒子径及び吸油量を本発明の範囲内にすることで電*

※荷の漏洩による帯電電荷減衰を防止でき、これらをそれぞれ適量を適法によって配合することにより、ID性能が十分で、カブリ、トナー飛散が良好な画像が得られるという効果がある。

【図1】



○ 〔化1〕の金属錯塩化合物を使用したトナー
○ 〔化2〕の金属錯塩化合物を使用したトナー

【手続補正書】

【提出日】平成6年8月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーの落下量を測定するロレット式落下量測定機の図である。

【符号の説明】

- 1 測定機
- 2 金属製ローラ
- 3 トナーホッパー
- 4 モーター

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 剛史
大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工
業株式会社内

(72)発明者 岡本 克巳
大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工
業株式会社内

This Page Blank (uspto)